



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-090262

(43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.Cl.

C09K 11/08

C09K 11/00

C09K 11/56

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 05-239313

(71)Applicant : NEC KANSAI LTD

(22)Date of filing : 27.09.1993

(72)Inventor : NISHIO NAOKI

(54) PRODUCTION OF FLUORESCENT MATERIAL FOR ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the fluorescent material narrow in particle size distribution, uniform in particle diameter and particle shape, excellent in brightness and durability, and useful for organic dispersion type electroluminescence lamps, etc., by adding an activating agent, etc., to a fluorescent parent material and subsequently burning the mixture under specific conditions.

CONSTITUTION: A method for producing a fluorescent material for electroluminescence elements comprises adding an activating agent such as a copper compound and a coactivating and particle growth-accelerating agent such as a halide compound containing magnesium chloride, subjecting the mixture to the primary burning at a high temperature for allowing the particles of the fluorescent parent material to grow into a specific diameter, adding 0.1-10mol.% of a magnesium compound excluding its halide compounds, such as magnesium sulfate, to 1mol of the produced intermediate fluorescent material, and subsequently subjecting the mixture to the secondary burning.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-90262

(43)公開日 平成7年(1995)4月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K	11/08	B	9159-4H	
	11/00	F	9159-4H	
	11/56	C P C	9159-4H	
H 0 5 B	33/10			
	33/14			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-239313

(22)出願日 平成5年(1993)9月27日

(71)出願人 000156950

関西日本電気株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目9番1号

(72)発明者 西尾 直樹

滋賀県大津市晴嵐2丁目9番1号 関西日

本電気株式会社内

(74)代理人 弁理士 江原 省吾 (外2名)

(54)【発明の名称】 電界発光素子用蛍光体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 2段焼成して電界発光素子用蛍光体を形成するにあたり、蛍光母体粒子の粒径及び形状を均一に成長させ、蛍光体の輝度向上及び長寿命化を実現する電界発光素子用蛍光体の製造方法を提供する。

【構成】 蛍光母体に付活剤と共付活剤兼用粒成長促進剤とを添加した混合物を高温で長時間一次焼成し、蛍光母体粒子を所定径に成長させて中間蛍光体を得た後、それを二次焼成して蛍光体を形成するにあたり、上記一次焼成時及び／又は二次焼成時にハロゲン化物以外のマグネシウム化合物を蛍光母体1molに対し0.1~10mol%添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光母体に付活剤と共付活剤兼用粒成長促進剤とを添加した混合物を高温で一次焼成し、蛍光母体粒子を所定径に成長させて中間蛍光体を得た後、それを二次焼成して蛍光体を形成するにあたり、上記一次焼成時及び／又は二次焼成時にハロゲン化物以外のマグネシウム化合物を蛍光母体1molに対し0.1～10mol%添加することを特徴とする電界発光素子用蛍光体の製造方法。

【請求項2】 一次焼成後の中間蛍光体に静的又は動的に外力を加えた後、二次焼成することを特徴とする請求項1記載の電界発光素子用蛍光体の製造方法。

【請求項3】 蛍光母体は硫化亜鉛、付活剤は銅化合物、そして粒成長促進剤は塩化マグネシウムを含むハロゲン化物であることを特徴とする請求項1及び2記載の電界発光素子用蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特に分散型電界発光素子の発光層等に使用される蛍光体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレイパネルのバックライト等に使用される有機分散型電界発光灯（以下、ELパネルと称す）を図2（a）（b）を参照して以下に示す。上記ELパネル（1）は、背面電極（2）と反射絶縁層（3）と発光層（4）と透明電極（5）とを順次、積層して形成された電界発光素子（6）の上下にポリアミド樹脂等の吸湿フィルム（7）を配置し、吸湿フィルム（7）を含む電界発光素子（6）の全体をフッ素系樹脂等からなる外皮フィルム（8）で気密に封止すると共に、背面電極（2）及び透明電極（5）から外皮フィルム（8）の封止部位を通してリード（9）（10）を導出したものである。

【0003】上記発光層（4）は、図2（c）に示すように、有機バインダ（11）に、銅で活性化した硫化亜鉛（ZnS）等の蛍光体（12）を分散させることによって形成され、有機バインダ（11）により反射絶縁層（3）に接着されている。上記ELパネル（1）では、リード（9）（10）から背面電極（2）と透明電極（5）間に高電圧を印加することによって、両電極（2）（5）間に挟まれた発光層（4）の蛍光体（12）を発光させ、所望の発光輝度で駆動させている。

【0004】上記蛍光体（12）は、一般的に粒状硫化亜鉛（ZnS）を蛍光母体とし、それに銅化合物（CuSO₄）からなる付活剤、及び塩化物（MgCl₂、NaCl、SrCl₂）からなる共付活剤兼用粒成長促進剤（フラックス）を添加した混合粉末を焼成して得られる。そして、1～3μm径の蛍光母体原料をフラックスにより20～30μm径まで粒成長させて長寿命化を図

ると共に、銅と塩素を発光中心としてドーピングし、高輝度化を図る。

【0005】そこで、上記蛍光体（1）を形成する際、まずZnS（蛍光母体）1molに対してCuSO₄（付活剤）を0.1～0.2mol%添加して乾燥処理する。次に、図2（d）に示すように、MgCl₂の3mol%と、NaClの3mol%と、SrCl₂の3mol%とを混合してなるフラックス（12a）を蛍光母体（12b）の微粉末と共にルツボ（13）内に供給する。そして、ルツボ（13）内で上記混合粉末を1150℃で6時間、加熱して一次焼成すると、まずフラックス（12a）（融点700℃）が熔融して液状となり、ルツボ内の底部付近に溜まって逐次、蒸気となる。そこで、ルツボ内を攪拌すると、フラックス（12a）が分散すると共に、その融液又は蒸気を介して蛍光母体粒子が互いに熔融・結合し合って次第に粒径が大きく成長する。上記一次焼成後、水洗してフラックス分を除去し乾燥させて中間蛍光体を形成すると、それをラバープレス等にて静的に加圧する。次に、700℃で1時間、二次焼成（アニール）し、更に、酸（HCl）及びシアン（KCN）洗浄して蛍光体表面の余剰の銅化合物を除去した後、水洗してシアン成分を除去し、乾燥させて分級（ふるい分け）すると、所望の電界発光素子用蛍光体を得る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】解決しようとする課題は、一次焼成時のフラックス量が蛍光母体1molに対して10mol%以下であるため、フラックス（12a）が熔融すると、ルツボ内で蒸気になり、蛍光母体（12b）の粒子を覆いつつ結合し合って粒成長し、フラックス蒸気による固相反応が主体となる。フラックス蒸気が存在している領域では、粒子が十分に成長する一方、フラックス蒸気が不十分であると、粒子の未成長や不十分な成長粒子も生じ、成長した粒子が不揃いになって粒度分布が広くなり、輝度や寿命が低下したり、或いは収率が低下し、又、粒形状が不安定になって電界が加わり難くなるという不具合が生じる。又、固相反応によれば、異なる結晶軸を持つ粒子が結合してそのまま粒成長し易いため、それにより粒子の各結晶軸方向によって電界の加わり方が異なり、蛍光母体（12b）として輝度が低下するという不具合もある。この場合、高温で長時間、焼成すれば、粒子の各結晶軸方向が揃い易くなるが、焼成条件を無闇に変えることは出来ず、實際上、実施不能である。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、蛍光母体に付活剤と共付活剤兼用粒成長促進剤とを添加した混合物を高温で一次焼成し、蛍光母体粒子を所定径に成長させて中間蛍光体を得た後、それを二次焼成して蛍光体を形成するにあたり、上記一次焼成時及び／又は二次焼成時に

ハロゲン化物以外のマグネシウム化合物を蛍光母体 1 mol に対し 0.1~10 mol % 添加することを特徴とする。

【0008】

【作用】上記技術的手段によれば、蛍光母体の粒成長反応の際、マグネシウム化合物の添加により未成長粒子の発生が消滅し、粒径及び形状が揃って安定化する。

【0009】

【実施例】本発明に係る電界発光素子用蛍光体の製造方法の実施例を図 1 (a) (b) を参照して以下に説明する。本発明の特徴は、2 段焼成により電界発光素子用蛍光体を形成するにあたり、一次焼成時及び／又は二次焼成時にフラックス用ハロゲン化物以外のマグネシウム化合物、例えば $MgSO_4$ (硫酸マグネシウム) を蛍光母体 1 mol に対し 0.1~10 mol % 添加することである。上記フラックスとしては、アルカリ金属やアルカリ土類金属のハロゲン化物を複数種類、選択的に使用すれば良い。

【0010】上記手段に基づき本発明を説明する。まず ZnS (蛍光母体) の 1 mol に対して $CuSO_4$ (付活剤) を 0.1~0.2 mol % 添加して乾燥処理し、且つ、 $MgSO_4$ を 0.1~10 mol % 添加して湿式又は乾式により混合する。次に、図 2 (d) と同様に、 $MgCl_2$ 10 mol % 及び $NaCl$ 1 mol % を混合してなるフラックス (共付活剤兼用粒成長促進剤) (12a) を硫酸マグネシウム添加の蛍光母体 (12b) の微粉末と共にルツボ (13) 内に供給する。そして、ルツボ (13) 内で上記混合粉末を 1100°C で 3 時間、大気雰囲気中で加熱及び攪拌して一次焼成する。上記一次焼成後、水洗して残留フラックス分を除去し、120°C で 12 時間、加熱して乾燥させ、中間蛍光体を形成すると、それをボールミル等により動的に加圧して外力を加える。次に、750°C で 3 時間、アニール (二次焼成) した後、酸 (HCl) 及びシアン (KCN) 洗浄する。そして、120°C で 12 時間、加熱して乾燥させ、分級して所望の電界発光素子用蛍光体を得る。

【0011】上記実施例によれば、一次焼成時の蛍光母体 (12b) の粒成長反応の際、硫酸マグネシウムを添加することにより未成長や不足成長粒子の発生が消滅し、粒径及び形状が揃って安定化する。又、一次焼成後に外力を加えることにより中間蛍光体粒子の内部に歪みが生じ、更に、二次焼成によって粒子内で均一に分散してい

た銅が移動して歪みの部分に集まり、粒子内に導電層が生じ (偏析)、発光中心 (銅、塩素) が効率良く電界発光する。この時、粒径及び形状が均一に揃っているため、外力を加える際、粒子に一個ずつ均等に応力が加わって上記歪みが均等に形成され、輝度向上に寄与する。

【0012】ここで、図 1 (a) に示す粒度分布測定グラフによれば、本発明の硫酸マグネシウム添加時における粒度分布図 (A) (破線) は、従来の硫酸マグネシウム未添加時における粒度分布図 (B) (実線) に比べて先鋭になり、分布が狭くなることが知られる。又、図 1 (b) に示す輝度測定グラフによれば、本発明実施例において輝度は、従来よりも 10~25 % 向上することが知られる。

【0013】尚、上記マグネシウム化合物としては、硫酸マグネシウムの他、酸化マグネシウムや硝酸マグネシウム等も好適である。又、一次焼成時に代えて二次焼成時にマグネシウム化合物を所定量添加しても同様の効果を得ることが出来、又、一次及び二次焼成時の両方に添加しても良い。この場合、各焼成時の添加量をやや減らし、その総量を単独の添加量に適合させれば良い。

【0014】

【発明の効果】本発明によれば、2 段焼成して電界発光素子用蛍光体を形成する際、一次焼成時及び／又は二次焼成時にハロゲン化物以外のマグネシウム化合物を蛍光母体 1 mol に対し 0.1~10 mol % 添加したから、蛍光母体の粒成長反応において粒径及び形状が均一に揃い、輝度向上及び長寿命化を図ることが出来、又、粒度分布が狭くなって収率が向上する。

【図面の簡単な説明】

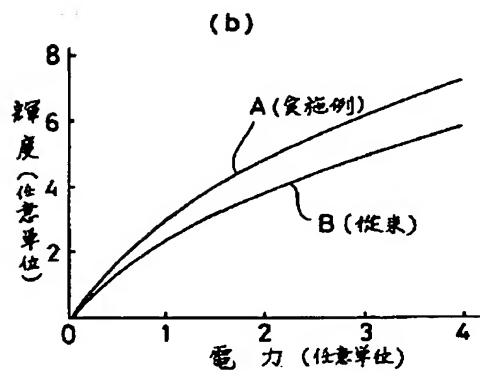
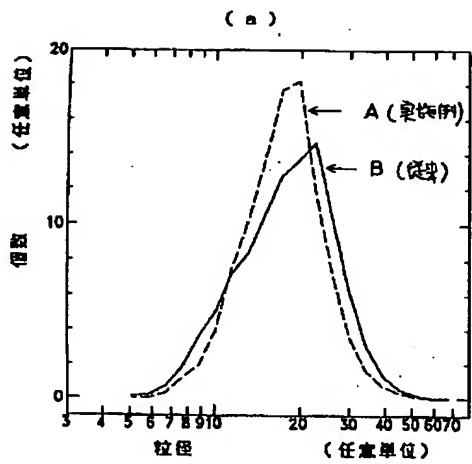
【図 1】(a) は本発明に係る電界発光素子用蛍光体の製造方法による粒度分布グラフである。(b) は本発明に係る電界発光素子用蛍光体の製造方法による電力に対する輝度分布グラフである。

【図 2】(a) は有機分散型電界発光灯の一例を示す側断面図である。(b) は有機分散型電界発光灯の一例を示す平面図である。(c) は発光層の部分側断面図である。(d) は従来の電界発光素子用蛍光体の製造方法の実施例の一工程を示すルツボの側断面図である。

【符号の説明】

12a 粒成長促進剤
12b 蛍光母体

【図1】



【図2】

